

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-018465

(43)Date of publication of application : 22.01.1992

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

C09D 11/02

C09D 11/02

C09D 11/02

(21)Application number : 02-122035

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 10.05.1990

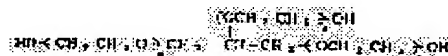
(72)Inventor : SUGA YUKO
SAITO EMI

(54) INK AND METHOD FOR INK JET RECORDING WITH THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ink not solidified at the tip of an ink jet head even when allowed for long periods, giving printed products having excellent fastness and high concentrations and capable of being stably jetted, by adding a pigment and a water-soluble resin and a specific compound to an aqueous medium.

CONSTITUTION: A pigment, a water-soluble resin and a compound of the formula $(l+m+n \leq 25)$ preferably 0.5-30wt.% are added to an aqueous medium [preferably comprising water, a polyhydric alcohol (alkyl ether) and an aliphatic monohydric alcohol] to provide the objective ink.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-18465

⑬ Int. Cl.⁵

C 09 D 11/00
B 41 J 2/01
B 41 M 5/00
C 09 D 11/02

識別記号

PSZ

庁内整理番号

6917-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月22日

PTF E
PTG B
PTH A
C

8305-2H
6917-4J
6917-4J
6917-4J
8703-2C

B 41 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全11頁)

⑮ 発明の名称 インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

⑯ 特 願 平2-122035

⑰ 出 願 平2(1990)5月10日

⑱ 発 明 者 菅 祐 子 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑲ 発 明 者 斉 藤 恵 美 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
⑳ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 丸島 儀一 外1名

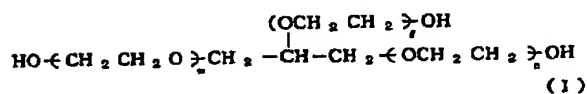
明 細 書

1. 発明の名称

インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水性媒体中に顔料と水溶性樹脂と、下記一般式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とするインク。



(但し、 l 、 m 、 n は、 $1 \leq l+m+n \leq 25$ なる関係を満たす0又は正の整数を表わす)

(2) 前記インク中の溶解している水溶性樹脂の量が、2重量%以下である請求項(1)に記載のインク。

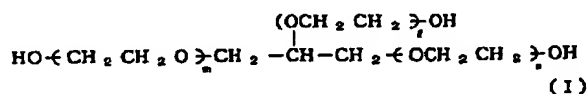
(3) 前記水性媒体が、水と水溶性有機溶剤を含む請求項(1)に記載のインク。

(4) 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール及び/又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アル

コールを含む請求項(3)に記載のインク。

(5) 前記一般式(1)で表わされる化合物の含有量が、インク全重量の0.5~30重量%の範囲にある請求項(1)に記載のインク。

(6) インクに記録信号に応じた熱エネルギーを付与することにより微細孔から液滴としてインクを吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法に於いて、前記インクが、水性媒体中に、顔料と水溶性樹脂と、下記一般式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録方法。



(但し、 l 、 m 、 n は、 $1 \leq l+m+n \leq 25$ なる関係を満たす0又は正の整数を表わす)

(7) 前記記録方法がオンデマンドタイプの記録方法である請求項(6)に記載のインクジェット記録方法。

(8) 前記インク中の溶解している水溶性樹脂の量

が、2重量%以下である請求項(6)に記載のインクジェット記録方法。

(9) 前記インクの水性媒体が、水と水溶性有機溶剤を含む請求項(6)に記載のインクジェット記録方法。

(10) 前記水溶性有機溶剤が、多価アルコール及び／又はそのアルキルエーテルと脂肪族一価アルコールを含む請求項(9)に記載のインクジェット記録方法。

(11) 前記インク中に含まれる一般式(1)で表わされる化合物の量が、インク全重量の0.5~30重量%の範囲にある請求項(6)に記載のインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、とりわけインクジェットプリンターに適したインクに関し、更に記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によってインクを飛翔させて非塗工用紙、いわゆる普通紙に記録を行うインクジェット記録方法に関する。

クの提案がなされている。水性顔料インク実用化のため、分散安定性、ペン先でのインクの固化防止、ボールペンのボールの摩耗防止を検討している例として特開昭58-80368号公報、特開昭61-200182号公報、特開昭61-247774号公報、特開昭61-272278号公報、特開昭62-558号公報、特開昭62-101671、101672号公報、特開平1-249869、1-301760号公報等があげられる。最近では、水性顔料インクを用いたボールペンや、マーカーが商品として市場にでるようになってきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、従来の文房具用水性顔料インクを記録ヘッドのオリフィスから熱エネルギーの作用によって記録液を飛翔させて記録を行う方式のインクジェット記録装置に使用した場合、吐出安定性に著しい障害を起し、印字不良を発生するという欠点があった。特に、熱エネルギーを付与して液滴を吐出させて記録を行う際に、従来の顔料インクを使用した場合、インクにパルスを印加

〔従来の技術〕

インクジェット記録方式は、記録時の騒音の発生が少なく、高集積のヘッドを使用することにより、高解像の記録画像が高速で得られるという利点を有している。

このようなインクジェット記録方式では、インクとして各種の水溶性染料を水または、水と有機溶剤との混合液に溶解させたものが使用されている。

しかしながら、水溶性染料を用いた場合には、これらの水溶性染料は本来耐光性が劣るため、記録画像の耐光性が問題になる場合が多い。

また、インクが水溶性であるために、記録画像の耐水性が問題となる場合が多い。すなわち、記録画像に雨、汗、あるいは飲食用の水がかかったりした場合、記録画像がにじんだり、消失したりすることがある。

一方、ボールペンなどの染料を用いた文房具においても同様の問題があり、耐光性、耐水性の問題を解決するために種々の文房具用水性顔料イン

するとその熱により薄膜抵抗体上に堆積物ができ、インクの発泡が不完全で液滴の吐出が印加パルスに反応できないで不吐出が発生する場合がある。つまり、インクをノズル先端から安定に吐出させるためには、インクが薄膜抵抗体上で所望の体積で発泡し、更に、所望の時間で発泡と消泡を繰り返すことができる性能をも有していなければならないが、従来の文具用インクではそれらの性能を満足していないため、インクジェット記録装置に充填し記録を行わせると上記のような種々の不都合が起こる。

また、顔料インクという分散系をインクジェット記録に使用する場合、長時間の放置によるヘッド先端での固化防止は重要な技術課題であり、インクの組成は、信頼性ある顔料インクを設計する上で重要なポイントである。

さらに、従来の水性顔料インクの中には、比較的短時間での吐出性に優れるものの、記録ヘッドの駆動条件を変えたり、長時間にわたって連続吐出を行った場合に吐出が不安定になり、ついには

吐出しなくなるという問題を生じている。

そこで本発明の目的は、前述した従来技術の問題点を解決し、長時間の放置によるヘッド先端における顔料インクの固化を解消したインクを提供することにある。

又、本発明の目的は、駆動条件の変動や長時間の使用に際しても常時安定した吐出を行なうことが可能なインクを提供することにある。

更に本発明の目的は、常時安定した高速記録が可能であり、非塗工用紙に印字したときに耐水性、耐光性等の堅牢性に優れた記録画像が得られるインクジェット記録方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

上記の目的は、以下の本発明によって達成される。

即ち本発明は、水性媒体中に、顔料と水溶性樹脂と、下記一般式(1)で表わされる化合物を含有することを特徴とするインクであり、かかるインクに対して記録信号に応じた熱エネルギーを付与することにより微細孔から液滴としてインクを

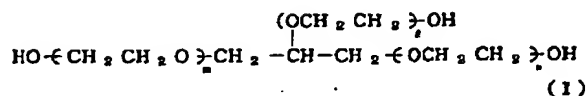
用いて再分散させなくてはならない。一方、ヘッド先端におけるインクの固化はキャップの気密性を上げるなり、ヘッドのフェイス面をワイパー等で定期的にクリーニングすることによって、ある程度まで改良することは可能である。

しかし、高アルカリによる洗浄手段を装置に設けるのはコストアップにつながり、また、プリンターの使用者にとっては高アルカリは手に触れたりすると危険であることから好ましい解決ではない。

そこで、本発明者らは、インクの構成要素を改良することによってインク固化物の再溶解性を上げる手段を検討したところ、上記のような化合物をインク中に含有させることによってインクの再溶解性が著しく改善されることを見いだした。

ヘッドのフェイス面に付着したインクはインク中に含有される水、低沸点の溶剤が、いち早く、蒸発し、顔料分散体と高沸点溶剤が残る。この時形成されるインク固化物は、インク組成の違いにより、皮膚ができるものとできにくいものがあり、こ

吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法である。



(但し、 l , m , n は、 $1 \leq l + m + n \leq 25$ なる関係を満たす0又は正の整数を表わす)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者らは、水性顔料インクにおいて、記録ヘッドの先端にインクが固化し、種々の問題を引き起こすことを防止するために、固化したインクの再溶解性を上げる方法を鋭意検討したところ、下記の構造式で示される化合物が含有されると乾燥によって固化してしまったインクを、インクそのもので再溶解し、ヘッド先端における種々の問題点を解決できることを見だし、本発明に至った。

水性顔料インクは、一般に、乾燥すると凝集してしまい、染料インクを用いたインクと異なり、容易には再溶解させることはできない。これを再溶解させるためには、高アルカリ溶液で超音波等を

用いて再分散させなくてはならない。一方、ヘッド先端におけるインクの固化はキャップの気密性を上げるなり、ヘッドのフェイス面をワイパー等で定期的にクリーニングすることによって、ある程度まで改良することは可能である。

しかし、高アルカリによる洗浄手段を装置に設けるのはコストアップにつながり、また、プリンターの使用者にとっては高アルカリは手に触れたりすると危険であることから好ましい解決ではない。

そこで、本発明者らは、インクの構成要素を改良することによってインク固化物の再溶解性を上げる手段を検討したところ、上記のような化合物をインク中に含有させることによってインクの再溶解性が著しく改善されることを見いだした。

ヘッドのフェイス面に付着したインクはインク中に含有される水、低沸点の溶剤が、いち早く、蒸発し、顔料分散体と高沸点溶剤が残る。この時形成されるインク固化物は、インク組成の違いにより、皮膚ができるものとできにくいものがあり、これは、残存している溶剤がもつ吸湿性に関係していることがわかった。すなわち、吸湿性の高い溶剤を用いたインクでは、乾燥するときに皮膚ができにくく、この固化物は、比較的容易にインク自身で再溶解することができ、逆に、そうでない溶剤を含有するインクでは皮膚が形成され、再溶解するのは困難になる。本発明で使用する上記一般式を有する化合物が何故吸湿性に優れているのかは定かではないが、構造中に水酸基を多く有しているために水を取り込む力が強いものと考えられる。さらにこれらの化合物は、エチレンオキシド鎖を導入することにより粘性を低下させているため、とりわけインクジェット用インクの溶剤としても好ましい性能を備えている。

上記一般式で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に挙げる。

(以下、余白)

化合物No	l	m	n
1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	3
4	4	4	4
5	4	4	3
6	0	1	1
7	5	5	5
8	6	6	6
9	6	6	5
10	7	7	7
11	7	7	8
12	5	5	4
13	8	8	8

これらの化合物の中でもとりわけ、No 1~~~4-9~~⁷、12が顔料インクの固着防止の点で本発明にとって好ましいものである。

上記化合物の作成方法としては、耐圧ガラス容

のならばどのようなものでも使用可能だが、例えばブラック色の顔料としては、No 2300、No 900、MCF88、No 33、No 40、No 45、No 52、MA7、MA8、#2200B（以上三菱化成製）、RAVEN1255（コロンビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（デグツサ）等のカーボンブラック、さらには、本目的のために新たに製造されたものでも使用可能である。

本発明において、顔料の分散剤として含有される水溶性樹脂は、アミンを溶解させた水溶液に可溶で重量平均分子量は3000から30000の範囲のものが好ましい。さらに、好ましくは、5000から15000の範囲であるものならどんなものでも使用可能で、スチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸ーアクリル酸アルキルエステル共

器中に所定量の多価アルコールと触媒のNaOH、または、KOHをいれ、供給管を通じて、内部を窒素で置換する。次に、反応液を攪拌しながら110℃から130℃に昇温し、反応予定量のエチレンオキシドガスを徐々に導入する。その温度のまま数時間攪拌する。反応終了後、未反応液中の残存するNaOH、または、KOHを除去するために、反応液を加圧下でけいそう土を積層したろ紙を通過させ、目的物を得る。（粘度が高い場合は水溶液とし、熱加圧ろ過する。）

かかる化合物のインク中での含有量は0.5~30重量%、好ましくは5~20重量%の範囲が好適である。

この量が0.5重量%未満のときインクのヘッド先端における固着防止には効果がなく、この量が30重量%を越えるとインクの粘性が高くなりすぎる。本発明で使用する顔料の量は重量比で3~20重量%、好ましくは3~12重量%の範囲で用いる事が好ましい。

本発明で使用する顔料は上記性能を満足するも

重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸ーアクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレンーマレイン酸ハーフェステル共重合体、ビニルナフタレンーアクリル酸共重合体、ビニルナフタレンーマレイン酸共重合体、あるいは、これらの塩等が挙げられる。尚、前記水溶性樹脂は記録液全量に対して0.1から5重量%、好ましくは0.3から2重量%の範囲で含有される事が好ましい。

さらに、本発明のインクは、好ましくはインク全体が中性またはアルカリ性に調整されていることが、前記水溶性樹脂の溶解性を向上させ、一層の長期保存性に優れた記録液とすることができるので望ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので好ましくは7~10のpH範囲とされるのが望ましい。

またpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化

カリウム等のアルカリ金属の水酸物等の無機アルカリ剤、有機酸や、鉱酸があげられる。以上のごとき、カーボンブラック及び水溶性樹脂は水溶性媒体中に分散または溶解される。

本発明のインクにおいて好適な水性媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶液であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水(脱イオン水)を使用するのが好ましい。

また、その他、併用しうる任意の水と混合して使用される水溶性溶剤成分としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1-4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポ

しくはインク全体の0.001~10重量%含有される。さらに、吐出の安定性を得るためには脂肪族一価アルコール、たとえばエタノール、あるいは、イソプロピルアルコールを3~15重量%添加することが効果的であることを見いだした。これはこれら溶剤を添加することによってインクの薄膜抵抗体上での発泡をより安定に行うことができるからと考えられる。しかし、これらの溶剤を過剰に加えると印字物の印字品位が損なわれるという欠点が生じるため、これらの溶剤のより適切な濃度は3~10重量%の範囲であることがわかった。さらにこれら溶剤の効果として、分散液にこれら溶剤を添加することにより、分散時における泡の発生を抑え、効率的な分散が行えることが挙げられる。

本発明のインク中の上記水溶性有機溶剤の含有量は、インク全重量の3~50重量%、好ましくは3~40重量%の範囲であり、使用する水はインク全重量10~90重量%、好ましくは30~80重量%の範囲である。

リプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル、ジエチレングリコールメチル(またはエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル(またはエチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも有機アミン水は必須成分として本発明のインク中に、好

又、本発明のインクは、上記の成分のほかに必要に応じて所望の物性値を持つ記録液とするために、界面活性剤、消泡材、防曇剤等を添加することができ、さらに、市販の水溶性染料などを添加することもできる。

界面活性剤としては脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種または、2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は分散剤により異なるがインク全量に対して0.01から5重量%が望ましい。この際、インクの表面張力は30dyne/cm以上になるように活性剤の添加する量を決定する事が好ましい。なぜなら、インクの表面張力がこれより小さい値を示す事は、本発明のような記録方式においてはノズル先端の濡れによる印字よれ(インク滴の着弾点の

ズレ)等好ましくない事態を引き起こしてしまうからである。一方、所望の物性値を持つインクとするために、水溶性有機溶剤、pH調整剤、消泡剤、防腐剤などを添加することができる。さらに、市販の水溶性染料などを添加することも可能である。

一般にインクジェット用インクに要求される性能としてはインクの粘度、表面張力、PH等の物性が挙げられるが、水性顔料インクのような分散系では、これらの物性を満足していても、インクの発泡が不安定である場合が多くあった。そこで本発明者らは水性顔料インクで熱的に安定で、さらに、最適な発泡が可能なインクの性能を鋭意研究した結果、インク中に溶解している水溶性樹脂の量をインク全重量の2%以下、好ましくは1%以下とすることで抵抗体上においてインクが種々の駆動条件でも正確に発泡し、さらには、長期にわたっても薄膜抵抗体上に堆積物を発生しないことを見いだした。つまり、顔料に対して多量に余剰の水溶性樹脂がインク中に存在すると、薄膜抵抗体上において所定の熱エネルギーを与えても、イ

ンクが発泡しなかったり、パルス印加時の熱によってこれらの余剰の水溶性樹脂が不溶物となり薄膜抵抗体上に堆積してしまい、不吐出や印字の乱れを引き起こす原因となっていた。

溶解している水溶性樹脂とは、インク中において顔料に吸着していないで液媒体中に溶解した状態の樹脂を指す。

かかる溶解している水溶性樹脂の量を減らす1つの手段が、インク作成時に顔料と水溶性樹脂の比率を重量比で3:1~10:1、好ましくは10:3~10:1の範囲に調整することである。

さらに、分散液中の顔料と水溶性樹脂の総量は、重量基準で10%以上、好ましくは30%以下であることが好ましい。その理由としては、分散液中に一定濃度以上の顔料と水溶性樹脂が存在しないと分散を効率的に行い最適な分散状態を得ることができないからである。

本発明の記録液の作成方法としては、はじめに、分散樹脂、アミン、水を少なくとも含有する水溶液に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段

を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行い、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記で挙げたような成分を加え、攪拌し記録液とする。

とりわけ未吸着樹脂量を2%以下にするためには、作成方法において、樹脂、アミン及び水を含む水溶液を60℃以上、30分間以上攪拌して樹脂を予め完全に溶解させることが必要である。

又、樹脂を溶解させるアミンの量を、樹脂の酸価から計算によって求めたアミン量の1.2倍以上添加することが必要である。このアミンの量は以下の式によって求められる。尚、樹脂の酸化とは、樹脂を中和するKOHの量(mg)で表わされる。

$$\text{アミンの量(g)} = \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミンの分子量} \times \text{樹脂量(g)}}{56000}$$

更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行うことも又必要である。

このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への樹脂の吸着を促進するものである。

分散液に添加されるアミン類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミンが好ましい。

一方、本発明に使用する分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでも良いが、たとえば、ボールミル、ローミル、サンドミルなどが挙げられる。

その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、たとえば、スーパーミル、サンドグライNDER、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル(いずれも商品名)等が挙げられる。

本発明において、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉碎メディアのサイズを小さくする、粉碎メディアの充填率を大きくする、また処理時間を長くする、吐出速度を遅くする、粉碎後フィルターや遠心分離機分等で分級するなどの手法が用いられる。またはそれらの手法の組合せが挙げられる。

尚、本発明に係る未吸着樹脂の量を測定する方法としては、超遠心機等を用いて顔料分と顔料に吸着された樹脂分を沈殿させ、この上澄み液に含有される残存樹脂量をTOC (Total Organic Carbon、全有機炭素計) や、重量法 (上澄みを蒸発乾固させ、樹脂量を測定する方法) などが好適に用いられる。

本発明の記録液は、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記具用としても使用できることは言うまでもない。

本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、記録ヘッドの室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該エネルギーにより液滴を発生させる装置が挙げられる。

その主要部であるヘッド構成例を第1図(a)、(b)、第2図に示す。

ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミクス、又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15 (図では薄膜ヘッドが

示されているが、これに限定されるものではない) とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性の良い基板20より成っている。

インク21は吐出オリフィス (微細孔) 22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。

今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、被記録体25に向って飛翔する。第2図には第1図(a)に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、第1図(a)に説明したものと同様な発熱ヘッド28を接着してつくられている。

なお、第1図(a)は、インク流路に沿ったヘッ

ド13の断面図であり、第1図(b)は第1図(a)のA-B線での切断面である。

第3図にかかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。

第3図において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となりカンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、また、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接しキャッピングを行う構成を具える。さらに63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61および吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続 (不図示) している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域およびその隣接した領域の移動が可能となる。

51は被記録材を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これら構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避

しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。なお、キヤツプ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキヤツピングを行う場合、キヤツプ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キヤツプ62およびブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。

上述した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

第4図は、ヘッドにインク供給チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インク

を収容したインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、第5図に示す如きそれらが一体になったものも好適に用いられる。

第5図において、70はインクジェットカートリッジであって、この中にはインクを含浸させたインク吸収体が収容されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。

72はカートリッジ内部を大気と連通させるための大気連通口である。

このインクジェットカートリッジ70は、第3図で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キヤリツジ66に対して着脱自在になっている。

いる。

【実施例】

次に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例1

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体	2部
(酸価116、重量平均分子量3700)	
モノエタノールアミン	1部
イオン交換水	73部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック(MCF88三菱化成製)14部、イソプロピルアルコール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機	サンドグラインダー(五十嵐機械製)
粉砕メディア	ジルコニウムビーズ1mm径
粉砕メディアの充填率	50%(体積)
粉砕時間	3時間

さらに遠心分離処理(12000RPM、20分間)をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液	30部
明細書例示化合物(1)	10部
N-メチル2-ピロリドン	5部
イソプロピルアルコール	5部
イオン交換水	50部

上記成分を混合し、pHをモノエタノールアミンで8から10になるように調整し、インク(A)とした。

実施例2

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸ブチル共重合体	6部
(酸価120、重量平均分子量6100)	
トリエタノールアミン	2部
イオン交換水	66部
ジエチレングリコール	5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新

たに試作されたMOGUL L (キャボット製) 15部、エタノール7部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機 パールミル (アシザワ製)
 粉碎メディア ガラスビーズ 1mm 径
 粉碎メディアの充填率 50% (体積)
 吐出速度 100 ml/min.

さらに遠心分離処理 (12000 RPM、20分間) をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

(インクの作成)

上記分散液 30部
 明細書例示化合物 (2) 10部
 1,3-ジメチル, 2-イミダゾリン ~~ダサ~~ 10部
 エタノール 5部
 イオン交換水 45部

上記成分を混合し、pHをトリエタノールアミンで8から10になるように調整し、インク (B) とした。

(インクの作成)

上記分散液 50部
 明細書例示化合物 (3) 15部
 エチレングリコール 5部
 エタノール 5部
 イオン交換水 25部

上記成分を混合し、pHが8から10になるように、アミノメチルプロパノールで調整し、インク (C) を得た。

実施例 4

実施例 1 のインクにおける明細書例示化合物 (1) に代えて、明細書例示化合物 (4) を用いてインクを作成し、インク (D) とした。

実施例 5

実施例 2 のインクにおける明細書例示化合物 (2) に代えて、明細書例示化合物 (5) を用いてインクを作成し、インク (E) とした。

実施例 6

実施例 3 のインクにおける明細書例示化合物 (3) に代えて、明細書例示化合物 (6) を用いてインク

実施例 3

(顔料分散液の作成)

スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 4部
 (酸価 138、重量平均分子量 5600)
 アミノメチルプロパノール 2部
 イオン交換水 69部
 ジエチレングリコール 5部

上記成分を混合し、ウォーターバスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液にカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 15部、エタノール5部を加え、30分間ブレミキシングをおこなった後、下記の条件で分散処理を行った。

分散機 パールミル (アシザワ製)
 粉碎メディア ガラスビーズ 1mm 径
 粉碎メディアの充填率 50% (体積)
 吐出速度 100 ml/min.

さらに遠心分離処理 (12000 RPM、20分間) をおこない、粗大粒子を除去して分散液とした。

を作成し、インク (F) とした。

比較例 1

実施例 1 のインクにおいて化合物 (1) をジエチレングリコールモノブチルエーテルに変え、他は、同様にしてインクを作成し、インク (G) とした。

比較例 2

比較例 2 の分散液に含有される化合物 (2) をエチレングリコールモノブチルエーテルに変えて同様の処方でインクを作成し、インク (H) を得た。

上記のインクをそれぞれ用いて、記録信号に応じた熱エネルギーを付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置を用いて下記の試験を行った。その結果を第1表に示す。

T1: 駆動条件と吐出安定性

駆動電圧を25Vに設定し、各々の電圧で周波数2KHz、4KHzの2種の条件により、室温で印字を行い、印字の乱れ、欠け、不吐出など有無を観察し、吐出安定性を評価した。

- A : 1文字目からきれいに吐出し、連続印字中、不吐出、欠け、印字の乱れがまったくない。
- B : 文字部分はきれいに吐出するが、べた印字の部分で数箇所の不吐出が発生した。
- C : 文字部分においても、数文字印字させると不吐出が発生し、文字の判読が不可能なくらい印字の乱れを生じる。

T2 : プリント一時停止後の再プリント時の目詰まり

プリンター一時停止後の再プリント目詰まりについては、プリンターに所定のインクを充填して10分間連続して英数文字を印字した後プリントを停止し、キャップ等をしない状態で室温で30分間放置した後、再び、英数文字を印字して文字のかすれ、欠けなどの不良箇所の有無により判定した。

- A : 一文字目から不良箇所なし。
- B : 一文字目の一部がかすれ、または、かける。
- C : 一文字目がまったく印字できない。

T3 : プリント長期停止後の再プリント時の目詰まり回復性

プリンターに所定のインクを10分間連続して英数文字を印字した後、プリントを停止し、キャップ等をしない状態で60℃、10日間放置した後、ノズル目詰まりの回復操作を行い、何回の操作回数で文字のかすれ、欠け等のない正常な印字が可能か判定した。

A : 1ないし5回の回復操作で正常操作で正常な印字が可能。

B : 6ないし10回の回復操作で正常な印字が可能。

C : 11回以上の回復操作で正常な印字が可能。

T0 : 溶解している水溶性樹脂の量

得られたインクを超高速冷却离心机（ベックマン製）で55000rpm、5時間遠心処理し、顔料分と顔料に吸着している樹脂分を沈降させた後、上澄み液を一定量採取し、真空乾燥機にて（60℃、24時間）乾燥固化する。この樹脂量の仕込インクに対する百分率を算出し残存樹脂濃度とする。

第1表 評価結果

インクの 名称	T1		T2	T3	T0
	2KHz,25V	4KHz,25V			
(A)	A	A	A	A	0.23%
(B)	A	A	A	A	0.21%
(C)	A	A	A	A	0.05%
(D)	A	A	A	A	0.18%
(E)	A	A	A	A	0.19%
(F)	A	A	A	A	0.11%
(G)	A	A	C	C	0.21%
(H)	A	A	B	C	0.17%

〔効果〕

以上説明したように本発明のインクは、インクジェットプリンターに適用したとき、長時間放置してもヘッド先端におけるインクの固化を生じることなく、印字物の堅牢性に優れることはもちろんのこと、印字物の濃度が高く、駆動条件の変動や長時間の使用でも常に安定した吐出を行うことが可能で、信頼性にも優れるという効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)、(b)はインクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図及び横断面図である。

第2図は第1図に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

第3図はインクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

第4図はインクカートリッジの縦断面図である。

第5図はインクジェットカートリッジの斜視図である。

61…ワイピング部材

62…キャップ

63…インク吸収体

64…吐出回復部

65…記録ヘッド

66…キャリッジ

